

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-094936

(43)Date of publication of application : 13.04.1989

(51)Int.Cl.

B01F 17/52
C08F 2/26
// C08F 8/32
C08F 8/44

(21)Application number : 62-251591

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.10.1987

(72)Inventor : SHIMADA HIDETOSHI

(54) DISPERSING AGENT FOR EMULSION POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize an emulsified state, by preparing a dispersing agent for emulsion polymerization by the use of copolymers having at least a kind of monomer unit and a maleic acid monomer unit, to which imido-formation treatment and neutralization treatment is applied.

CONSTITUTION: A copolymer comprising at least a kind of monomer unit selected from isobutylene, styrene monomer and acrylic acid monomer, and a maleic acid monomer unit is obtained. Imido treatment and neutralization treatment is applied to the copolymer. A dispersing agent for emulsion polymerization is prepared using the copolymer thus treated. Said copolymer generally has a viscosity-average molecular weight 500W400000, preferably 1000W20000 and a content of maleic acid monomer, preferably 5W70mol%. The dispersing agent for emulsion polymerization obtained improves the state of monomer dispersion at the initiation of emulsion polymerization of vinyl monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-94936

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成1年(1989)4月13日
B 01 F 17/52		8317-4G	
C 08 F 2/26	MBU	7224-4J	
// C 08 F 8/32	MHL	7311-4J	
8/44	MHV	7311-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 乳化重合用分散剤

⑯特 願 昭62-251591

⑰出 願 昭62(1987)10月7日

⑱発 明 者 島 田 英 俊 山口県徳山市宮前町1番1号 出光石油化学株式会社内
 ⑲出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑳代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

目 次

1. 発明の名称 乳化重合用分散剤

2. 特許請求の範囲

1 イソブチレン、スチレン系モノマーおよびアクリル酸系モノマーから選ばれた少なくとも1種のモノマー単位とマレイン酸系モノマー単位とから構成され、イミド化処理および中和処理を施した共重合体からなる乳化重合用分散剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は乳化重合用分散剤に関し、詳しくは塩化ビニル、酢酸ビニルなどのビニル系モノマーの乳化重合法に使用して、モノマーの分散性を向上せしめ、かつ安定な乳化状態を有した重合乳化物を生成しうる乳化重合用分散剤に関するものである。

〔従来の技術〕

乳化重合法は、塩化ビニル、酢酸ビニルなどのビニル系モノマーの重合法として重用されている

ものである。この重合法は、水を媒体として重合反応が進められるので、ビニル系モノマーのように水に不溶性のものの重合に際しては、水中にモノマー、重合開始剤、界面活性剤とともに、乳化重合用分散剤を添加することによって、モノマーの分散性を向上せしめることが一般的に行われている。

従来、このような乳化重合用分散剤として、イソブチレン-マレイン酸共重合体の中和処理物が知られている(特公昭51-20213号公報)。

しかしながら、この乳化重合用分散剤はモノマーの水中への分散性が十分でないため、重合反応が円滑に進行せず、また得られた重合乳化物の安定性も低いという問題があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この発明は、このような従来の問題点を解消して、ビニル系モノマーの分散性を向上せしめ、その上、安定な乳化状態を有した重合乳化物を生成しうる乳化重合用分散剤を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

発明者は、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の二元、三元または四元の共重合体にイミド化処理と中和処理を施こしたものが、モノマーの分散剤を向上させるとともに、得られる重合乳化物の乳化状態をも安定させうるということを見出し、この知見に基づいてこの発明をなすに至った。

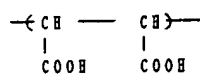
すなわち、この発明は、イソブチレン、スチレン系モノマーおよびアクリル酸系モノマーから選ばれた少なくとも1種のモノマー単位とマレイン酸系モノマー単位とから構成され、イミド化処理および中和処理を施こした共重合体からなる乳化重合用分散剤を提供するものである。

この発明において用いられる共重合体を構成するモノマーは、イソブチレン、スチレン系モノマーおよびアクリル酸系モノマーから選ばれた少なくとも1種のモノマーとマレイン酸系モノマーである。

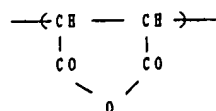
イソブチレン単位は次の式で表わすことができ

ることができる。

さらに、マレイン酸モノマー単位は、次の式で表わすことのできるマレイン酸



または、次の式で表わすことのできる無水マレイン酸を挙げることができる。

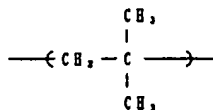


これら共重合体は、例えば次のようにして製造される。

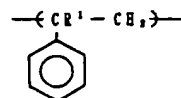
まず、イソブチレンを用いる場合はイソブチレンを除く各共重合成分の所定量を反応容器に仕込み、冷却するとともに十分に脱気する。次いで、所定量のイソブチレンを加え攪拌しながら共重合反応を行わせる。このとき、反応温度は30～150℃、好ましくは45～100℃、反応時間は0.5～2.0時間、好ましくは1～1.0時間である。

この共重合反応においては、必要に応じてエチ

ル。



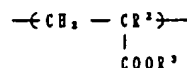
スチレン系モノマー単位は次の式で表わすことができる。



(ただし、R¹は水素またはメチル基である。)

具体的には、スチレンまたは α -メチルスチレンを挙げることができる。

また、アクリル酸系モノマー単位は次の式で表わすことができる。



(ただし、R²は水素またはメチル基であり、R³は水素または低級アルキル基である)

具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルを挙

ルベンゼン、クメン、*n*-ブチルベンゼンまたはこれらの混合物、アセトニトリル、ニトロメタン、ニトロエタン、メチルエチルケトン、アセトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロパーオキシド、第三級ブチルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルなどの触媒を使用することができる。

この発明において用いられる共重合体としては、イソブチレンとマレイン酸系モノマーとの共重合体、スチレン系モノマーとマレイン酸系モノマーとの共重合体、アクリル酸系モノマーとマレイン酸系モノマーとの共重合体などの二元共重合体、イソブチレンとスチレン系モノマーとマレイン酸系モノマーとの共重合体、イソブチレンとアクリル酸系モノマーとマレイン酸系モノマーとの共重合体、スチレン系モノマーとアクリル酸系モノマーとマレイン酸系モノマーとの共重合体などの三元共重合体およびイソブチレンとスチレン系モノ

マーとアクリル酸系モノマーとマレイン酸系モノマーとの共重合体などの四元共重合体が挙げられる。

また、この発明において用いられる共重合体は通常、その粘度平均分子量が500~100,000であり、好ましくは1,000~100,000である。さらにこれら共重合体におけるマレイン酸系モノマーの含有量が、5~70モル%、特に10~65モル%であるものが好ましい。

この発明の乳化重合用分散剤は前記共重合体にイミド化処理および中和処理を施すことにより得られるものである。このイミド化処理および中和処理を施す順序はとくに限定されるものではなく、いずれの処理工程を先に行なってもよい。さらに、また各処理方法も限定されるものではなく、例えば、イミド化処理は、未処理の共重合体もしくは中和処理後の共重合体に、例えばアンモニアガスもしくは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミンなどの低級アミンまたはアニリンなどの芳香族

アミンを直接反応させたのち、加熱処理することにより行なわれる。このときの反応温度は、例えばアンモニアガスの場合、0~120℃、好ましくは20~100℃、反応時間は0.5~20時間、好ましくは1~10時間に設定される。また、加熱処理温度はいずれも100~300℃、好ましくは、150~200℃に設定する。

また、中和処理は未処理の共重合体もしくはイミド化処理後の共重合体をアルカリで中和処理する。使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、尿素、チオ尿素などが好ましい。この中和反応の温度は20~150℃、時間0.5~10時間で十分である。

この発明は、このようにして得られた共重合体にイミド化処理および中和処理を施してなる乳化重合用分散剤である。

ビニル系モノマーの乳化重合に当って、この乳化重合用分散剤を使用する際、その使用量については特に制限はないが、通常はモノマー100重量

部に対し、0.05~100重量部、好ましくは0.1~80重量部である。

また、乳化重合に供せられるビニル系モノマーにも特に制限はなく、塩化ビニル、酢酸ビニル、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルなどを挙げることができる。

〔発明の効果〕

この発明の乳化重合用分散剤は、ビニル系モノマーの乳化重合に用いられ、重合開始時にすぐれたモノマーの分散状態を与え、なおかつ重合終了時において良好な分散状態を維持した重合乳化物を与える。このため乳化重合法による重合体の製造上、きわめて有用なものである。

〔実施例〕

次に、実施例を挙げてさらにこの発明を詳細に説明する。

乳化重合用分散剤の製造例A~I

内容積1ℓのオートクレーブに、イソブチレンを用いる場合はイソブチレンを除く第1表に示す

成分を表示量仕込み、-10℃に冷却すると共に、オートクレーブ内を十分に脱気した。次いで、イソブチレンを表示量および溶媒としてアセトニトリル450cc、触媒として過酸化ベンゾイル0.5gを加え、400rpmで攪拌しながら110℃において2時間共重合反応を行わせ、その後生成物を水中に投入して共重合体を得た。

得られた共重合体の粘度平均分子量、イソブチレン量、スチレン量、アクリル酸メチル量及び無水マレイン酸量をモル比で表に示した。

ついで、この共重合体を粉砕し、アンモニアガスを第1表に示した条件で直接反応させたのち、圧力10mmHgにてエバポレータにより第1表に示した条件で加熱処理することにより共重合体のイミド化処理物を得た。

ついでこの得られたイミド化処理共重合体に、第1表に示した中和度になる量の水酸化ナトリウム水溶液を添加して、その濃度を20重量%とし、90℃で6時間中和反応を行わせ、イミド化処理共重合体のナトリウム塩の水溶液を調製して、乳

化重合用分散剤を得た。

なお、第1表における乳化重合用分散剤HおよびIはイミド化処理を施さないものである。

(以下余白)

第 1 表

			乳 化 重 合 用 分 散 剤								
			A	B	C	D	E	F	G	H	I
共 重 合 体	モノマー (重量部)	イソブチレン(IB)	37	-	-	37	37	-	15	37	37
		スチレン(ST)	-	104	-	16	-	33	29	-	-
		アクリル酸メチル(AM)	-	-	53	-	26	26	6	-	-
		無水マレイン酸(MA)	60	98	60	60	60	60	60	60	60
	粘度平均分子量		35000	8000	15000	68000	37000	12000	107000	35000	35000
	構成比 (モル)	IB	1.0	-	-	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0
		ST	-	0.9	-	0.6	-	1.0	0.8	-	-
		AM	-	-	1.0	-	0.2	0.6	0.4	-	-
		MA	0.8	1.0	1.0	1.0	0.8	1.4	1.4	0.8	0.8
	イミド化処理	アンモニア 反応	温度(°C)	25	25	25	25	25	25	-	-
			時間(hrs)	3	3	3	3	3	3		
		加熱反応	温度(°C)	175	175	175	175	175	175		
			時間(hrs)	3	3	3	3	3	3		
		イミド化率(重量%)		45	42	39	47	44	41	46	
中 和 処 理	温 度 (°C)		90	90	90	90	90	90	90	90	90
	時 間 (hrs)		6	6	6	6	6	6	6	6	6
	中 和 度 ¹⁾		0.55	0.58	0.61	0.53	0.56	0.59	0.54	0.50	1.00

注 1) 中和処理前の共重合体の酸価 - 中和処理後の酸価
中和処理前の共重合体の酸価

実施例1～7および比較例1～2

前記により得られた乳化重合用分散剤を使用し、まず、酢酸ビニルの乳化重合反応開始時の分散状態を評価した。すなわち、反応媒体として水、重合開始剤として過硫酸カリウム、所望により界面活性剤としてラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用し、それぞれ第2表に表示の配合量（すべて重量部）で使用した。まず、過硫酸カリウム、界面活性剤および分散剤を水に溶解したのち、酢酸ビニルを加え、ラボディスパー（特殊機化工業（株）製）を使用して、温室下、1000rpmで2分間撹拌した。しかるのち、撹拌を停止し、重合開始時の溶液中の分散状態を目視により観察し、結果を第2表に示した。

ついで、同じく各成分を表示の配合量で使用するにより酢酸ビニルの乳化重合反応を行なった。

すなわち、丸底四ッロフラスコにラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよび分散剤を溶解せしめた水溶液を調製し、撹拌しながら、湯浴で加

温して50℃まで昇温した。つぎに、酢酸ビニルを滴下ロートから1時間かけて滴下した。一方で、過硫酸カリウムを10mlの水に溶解させ、この水溶液をフラスコ中に分割して添加した。このとき、酢酸ビニルの滴下終了と同時に該過硫酸カリウム水溶液の添加が終了するようにした。その後、1時間重合反応を行なわせ酢酸ビニルの重合乳化物を得た。この重合乳化物の乳化状態を目視により観察し、結果を第2表に示した。

（以下余白）

第 2 表

		実 施 例							比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
酢 酸 ビ ニ ル		55	55	55	45	45	45	45	55	45
水		45	45	45	55	55	55	55	45	55
過 硫 酸 カ リ ウ ム		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
ラウリルベンゼン スルホン酸ナトリウム		0.2	0.2	0.2	-	-	-	-	0.2	-
乳化重合用 分散剤 ²⁾	A	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	B	-	2	-	-	-	-	-	-	-
	C	-	-	2	-	-	-	-	-	-
	D	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	E	-	-	-	-	20	-	-	-	-
	F	-	-	-	-	-	20	-	-	-
	G	-	-	-	-	-	-	20	-	-
	H	-	-	-	-	-	-	-	2	-
	I	-	-	-	-	-	-	-	-	20
重合開始時の分散状態		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	撹拌停止	
重合乳化物の分散状態		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	直後に分離	

注 2) 固形分換算